

Abstract Attached

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-79778

⑬ Int. Cl.⁵

C 23 F 1/18
H 05 K 3/06

識別記号

庁内整理番号

N

7179-4K
6921-5E

⑭ 公開 平成3年(1991)4月4日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 銅のエッティング液組成物およびエッティング方法

⑯ 特願 平1-215428

⑰ 出願 平1(1989)8月21日

⑱ 発明者 山本 良成 山口県熊毛郡田布施町麻郷団地75番地

⑲ 発明者 赤司 澄夫 山口県熊毛郡平生町大字平生村640の16番地

⑳ 出願人 三新化学工業株式会社 山口県柳井市大字柳井150番地

明細書

1. 発明の名称

銅のエッティング液組成物およびエッティング方法

2. 特許請求の範囲

(1) 硫酸、過酸化水素、アルコール類からなるエッティング液にベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを含有させた銅のエッティング液組成物。
(2) 硫酸5~25容量パーセント、過酸化水素3~20容量パーセント、低級飽和脂肪族アルコールおよび/またはモノまたはポリ形のエチレンゴリコール類0.1~5.0重量パーセントからなるエッティング液にベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを50~25000ppm含有させた銅のエッティング液組成物。
(3) 特許請求の範囲第2項記載のエッティング液組成物を用いる銅のエッティング方法。
(4) 特許請求の範囲第2項記載のエッティング液組成物を用いるプリント回路基板のエッティング

方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、プリント回路基板の製造等に使用される銅のエッティング液組成物およびエッティング方法に関する。

【従来の技術】

従来、銅のエッティングは、電子部品等、特にプリント回路基板の製造に欠くことができないプロセスである。

この銅のエッティング液としては、①塩化第二鉄系、②塩化銅系、③過硫酸アンモニウム系、④塩素酸ナトリウム系が知られているが最近、低価格で廃液の処理が容易であり、かつ取り扱いの容易さ、および使用後のエッティング液からの銅の回収や硫酸の再利用が比較的容易なことから、硫酸と過酸化水素からなるエッティング液系がプリント回路基板の製造に多用されるようになってきた。プリント回路基板のエッティングでは、エッティング速度が一定でないと、エッティングにより形成

された銅回路が更にサイドエッチングされ、個々の回路の回路幅が不均一となるため、エッチング速度を一定にする必要がある。しかしながら、この硫酸と過酸化水素からなるエッティング液系の使用前あるいは使用中に塩素イオンが2 ppm以上混入してくると、エッティング速度が大幅に低下するという問題がある。

例えば、水道水中に含まれる塩素イオンは50～250 ppmもあるため、水道水で洗浄したエッティング装置にエッティング液を入れただけで、塩素イオンは2 ppmを越える。これによって、エッティング速度を大幅に落とすことになる。従って、エッティング装置の洗浄も、プリント回路基板の前処理も塩素イオンの入らない純水を使用する必要がある。さらに、塩化銅系のエッティング液を使用していた装置を、硫酸と過酸化水素からなるエッティング液系に切り換える場合、いくら純水で洗浄したとしても塩素イオンが残存するという理由により、一度、塩化銅系のエッティング液を使用した装置では、硫酸と過酸化水素からなるエッ

チング液系の使用は実質上不可能であった。

[発明が解決しようとする問題点]

この問題を解決するために硝酸銀を添加することによって塩素イオンを塩化銀として排除する方法が考えられましたが、銀イオンの添加はエッティング液組成物である過酸化水素を異常に不安定にし、期待するエッティング速度の回復がみられない。本発明者らは、特願昭63-66709号において、硫酸と過酸化水素からなる銅のエッティング液系に塩素イオンが混入することによるエッティング速度の低下を防止することができ、また塩素イオンが混入してエッティング速度を低下したエッティング液をある程度回復させることができるベンゾトリニアゾールおよび/またはトリルトリニアゾールを含有させた銅のエッティング液組成物およびエッティング方法を開示している。

しかしながら、このベンゾトリニアゾールおよび/またはトリルトリニアゾールを含有させたエッティング溶液は、ある程度塩素イオンに対する回復力はあるが、これらの含有されたエッティング液だけで

は塩素イオンの影響を完全に取り除くことはできない。また、ベンゾトリニアゾールおよび/またはトリルトリニアゾールの添加量を塩素イオン2～30 ppmに対して100～2500 ppmの範囲で添加する必要があった。

[発明の構成]

本発明者らは、前記の問題を解決するため、鋭意研究した結果、酸性過酸化水素の銅エッティング溶液に対する有効な安定化添加剤としての低級飽和脂肪族アルコール（米国特許第3597290号）およびモノまたはポリ形のエチレングリコール類（米国特許第3773578号）のいずれかである公知の系にベンゾトリニアゾールおよび/またはトリルトリニアゾールを単独または併用して添加することで、塩素イオンの影響を完全に除き、エッティング速度を回復させることを見出した。しかもこれらの相乗効果により、従来のベンゾトリニアゾールおよび/またはトリルトリニアゾールの添加量を少なくすることができることを見出し、本発明

を完成するに至った。

すなわち、本発明は、硫酸、過酸化水素、アルコール類からなるエッティング液に、ベンゾトリニアゾールおよび/またはトリルトリニアゾールを含有させたことからなる銅のエッティング液組成物、およびこのエッティング液組成物を用いる銅のエッティング方法である。本発明によって、硫酸と過酸化水素からなるエッティング液系に塩素イオンが混入することによって起こるエッティング速度の低下を、完全に防止すること、および銅のエッティング速度を回復させることが可能となる。

本発明の銅のエッティング液組成物において、例えば使用されるエッティング液の主成分である硫酸の濃度範囲は、5～25容量パーセントであり、より好ましくは8～16容量パーセントである。この硫酸は市販の約98パーセント濃度のものを使用する。過酸化水素系の濃度範囲は3～20容量パーセントであり、より好ましくは6～12容量パーセントである。この過酸化水素は市販の約35パーセントのものを使用する。低級

飽和脂肪族アルコール類は、例えばメタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、ブタノールであり、これらを0.1～5.0容量パーセント、好ましくは0.2～2.0容量パーセント含有するものである。また、モノまたはポリ形のいずれかのエチレングリコール類を0.1～5.0容量パーセント、好ましくは0.2～2.0容量パーセントを単独または併用して添加することができる。また、ベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールの濃度範囲は、50～25000 ppmであり、好ましくは150～10000 ppmである。酸性過酸化水素の鋼エッティング液に対する有効な安定化添加剤である低級飽和脂肪族アルコールおよび／またはモノまたはポリ形のエチレングリコールのみを使用した場合は、塩素イオンに対しての影響を改良する効果はあるものの、エッティング速度を完全に元にもどすことはできない。このため、ベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールを併用する使用法が不可欠である。

(6.2 mm×6.2 mm、銅の厚さ18 μ)をエッティング液の吐出に対して、垂直方向にセットして、エッティング液の吐出圧力を1.5 kg/cm²、温度は50±1°Cの条件下で、塩素イオンを含まない状態でのエッティング速度を、エッティング液が噴射し始めてから完全に銅が溶解するまでの時間で測定した。比較例(2)として上記と同じ装置および条件で塩素イオン(過酸化水素の分解に対して不活性な塩化ナトリウムを使用した)を15 ppm添加した場合のエッティング速度を測定した。

比較例(3)～(7)として、比較例(2)のエッティング液にn-ブロパノール、ポリエチレングリコール(平均分子量400)、ベンゾトリアゾール及びトリルトリアゾールの有効量を単独で、またはn-ブロパノールとポリエチレングリコールの有効量を併用してそれぞれのエッティング速度を測定した。

次に、本発明の実施例としては、同じ装置および条件で塩素イオンを15 ppmを含んだ

これらの添加剤は、エッティング液中の過酸化水素の安定性にも影響せず、本発明のエッティング速度が低下することなく使用できる。更に、エッティング中において、塩素イオンが増加することにより、エッティング速度が低下する場合は、本発明の化合物類を補充することでエッティング速度を回復することができる。これらの化合物の相乗効果の機構については不明瞭ではあるが、本発明の組成物は産業上、非常に有効な銅のエッティング組成物である。

[実施例]

以下に本発明を比較例および実施例により詳しく説明するが、この発明の範囲は本実施例の記載の態様に限定されるものではない。

比較例および実施例

比較例(1)として、スプレー式エッティング装置[ツルミ工業株式会社製]に硫酸12容量パーセント、過酸化水素8容量パーセントおよび蒸留水80容量パーセントからなるエッティング液60リットルを仕込み、ガラスエポキシ銅基板

エッティング液にベンゾトリアゾールまたはトリルトリアゾールの有効量を添加して、更に、n-ブロパノールおよび／またはポリエチレングリコール(平均分子量400)各々2%を添加してエッティング速度を測定した。結果は表-1に示す。

(以下余白)

表-1

		化 合 物		エッティング時間 (秒)	塩 素 イ オ ン (ppm)
		名 称	添 加 量		
比 較 例	(1)	—	—	20	0
	(2)	—	—	2050	15
	(3)	PrOH	2%	600	15
	(4)	PEG	2%	900	15
	(5)	PrOH/PEG	2% / 2%	310	15
	(6)	BT	500ppm	27	15
	(7)	TT	500ppm	30	15
実 施 例	(1)	PrOH/BT	2% / 500ppm	20	15
	(2)	PrOH/TT	2% / 500ppm	20	15
	(3)	PEG/BT	2% / 500ppm	20	15
	(4)	PEG/TT	2% / 500ppm	20	15
	(5)	PrOH/PEG/BT	2% / 2% / 500ppm	20	15
	(6)	PrOH/PEG/TT	2% / 2% / 500ppm	17	15

PrOH; n-ブロパノール

PEG ; ポリエチレングリコール (平均分子量400)

BT ; ベンゾトリアゾール

TT ; トリルトリアゾール

〔発明の効果〕

以上述べたように本発明の銅のエッティング液組成物およびエッティング方法によれば、塩素イオンの影響によるエッティング速度の低下を完全に防ぎ、しかもエッティング中に塩素イオンが増加してエッティング速度が低下しても、本発明の化合物類を補充することによってエッティング速度を完全に回復させる効果がある。

特許出願人

三新化学工業株式会社

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)[End of Result Set](#) [Generate Collection](#) [Print](#)

L23: Entry 2 of 2

File: DWPI

Apr 4, 1991

DERWENT-ACC-NO: 1991-144097

DERWENT-WEEK: 199120

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Copper etchant for printed circuit board mfr. - includes sulphuric acid, hydrogen peroxide, alcohol and/or glycol, and benzotriazole and/or tolyl-triazole

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SANSHIN KAGAKU KOGYO CO

SASN

PRIORITY-DATA: 1989JP-0215428 (August 21, 1989)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 03079778 A	April 4, 1991		000	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 03079778A	August 21, 1989	1989JP-0215428	

INT-CL (IPC): C23F 1/18; H05K 3/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03079778A

BASIC-ABSTRACT:

An etchant includes (by vol.), H₂SO₄ (5-25%), H₂O₂ (3-20%), lower aliphatic alcohol and/or mono- or polyethylene glycol (0.1-5.0% (by wt.)). Benzotriazole and/or tolyltriazole (50-25000 ppm) are added.

USE/ADVANTAGE - Used for mfr. of circuit board. Degradation of the etchant is prevented.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: COPPER ETCH PRINT CIRCUIT BOARD MANUFACTURE SULPHURIC ACID HYDROGEN PEROXIDE ALCOHOL GLYCOL BENZOTRIAZOLE TOLYL TRIAZOLE

DERWENT-CLASS: A97 L03 M14 V04

CPI-CODES: A05-H03; A12-E07A; L03-H04E2; M14-A03;

EPI-CODES: V04-R01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0615U ; 1714U ; 1732U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0231 1279 1588 3265 2740 3314

Multipunch Codes: 014 028 04- 147 198 336 52& 55& 623 627 628 642 678 688 720